

PAT-NO: JP359128776A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59128776 A  
TITLE: MOLTEN SALT BATTERY  
PUBN-DATE: July 24, 1984

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
NIIKURA, JUNJI  
YANAGIHARA, NOBUYUKI  
GIYOUTEN, HISAAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD N/A

APPL-NO: JP58004562

APPL-DATE: January 13, 1983

INT-CL (IPC): H01M008/14

US-CL-CURRENT: 429/188

#### ABSTRACT:

PURPOSE: To make production easy and prevent overflow or deformation of an electrolyte by stacking pressure and continue high performance for a long time by arranging a spacer having sufficient mechanical strength at battery operating temperature in the periphery, at where stacking pressure is applied, of an electrolyte.

CONSTITUTION: A hole is formed in the periphery 6 of a paste type electrolyte 3, and a disc-shaped spacer 8 is fixed in the hole. A wet seal portion 6 of the electrolyte 3 and a rib 7 in the circumference of a bipolar plate 1 are strongly pressed vertically when a plurality of unit cells are stacked. However, since the spacer 8 supports stacking pressure, overflow of electrolyte paste and thickness change of the electrolyte in the sealing portion are prevented. Therefore, high battery performance is kept. Production is easy and a large size battery can be easily manufactured compared with a matrix impregnation type electrolyte.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—128776

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 8/14

識別記号

庁内整理番号  
7268—5H

⑬ 公開 昭和59年(1984)7月24日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

## ⑭ 熔融塩電池

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑮ 特 願 昭58—4562

⑯ 発 明 者 行天久朗

⑰ 出 願 昭58(1983)1月13日

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑱ 発 明 者 新倉順二

⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

門真市大字門真1006番地

⑳ 発 明 者 柳原伸行

㉑ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

## 明 細 書

## 1、発明の名称

熔融塩電池

## 2、特許請求の範囲

熔融塩と、熔融塩に対して安定な物質からなる粉末状又は繊維状の粘度調整材との混合物からなる電解質体を備え、前記電解質体のスタック圧力のかかる周辺部分に、熔融塩に対して安定な材料からなり電池の動作温度において十分な機械的強度を有するスペーサを配したことを特徴とする熔融塩電池。

## 3、発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、熔融塩を電解質として使用する熔融塩電池の電解質体の改良に関するもので、特に水素、一酸化炭素等を燃料とし、炭酸塩を電解質とする熔融炭酸塩燃料電池の電解質体に関するものである。

## 従来例の構成と問題点

熔融塩を電解質とする電池は、一般にその動作

温度が高い。特に熔融炭酸塩燃料電池では650℃前後の高温となる。電池動作温度では、熔融塩は液体であるため、その保持方法が問題となるが、温度が高く、また一般に熔融塩による材料の腐食の問題があり、常温で動作する電池に比べると難しい点が多い。

現在は熔融塩の保持方法として、大きく分けてペーストタイプとマトリクス含浸タイプの2つが考えられている。ペーストタイプの電解質体は、熔融塩と、熔融塩に対して安定な物質の粉末又は繊維とを混合したものである。熔融炭酸塩燃料電池の場合は、粒径数ミクロン以下のアルミニウム酸リチウム ( $\text{LiAlO}_2$ ) 粉末を混合熔融炭酸塩に40～60重量%の割合で混合したものが用いられている。これは常温では固体であるが、電池動作温度では熔融塩が熔融し、ペースト状態となって作動するタイプの電解質体である。

一方、マトリクス含浸タイプの電解質体は、同じく熔融塩に対して安定な物質からなる多孔性のマトリクスに熔融塩を含浸させるもので、熔融炭

炭酸塩燃料電池においては、アルミン酸リチウム粉末を板状に成形した後、高温で焼結し、これに熔融状態の炭酸塩を含浸させる手法がとられている。このタイプでは、電池動作温度において熔融塩はマトリクスの空孔内に保持され、マトリクス自体はその形状と機械的強度を保っている。

これら2つのタイプの電解質体には、それぞれ次のような長所、短所がある。

すなわち、ペーストタイプにおいては、不活性物質に対する熔融塩の量を比較的大きくとることができるため、電解質体としての導電性が高くなり、電池性能も良くなる。又、マトリクス含浸タイプでは、どうしてもマトリクス製造時に焼結過程が必要であるが、ペーストタイプでは不要であり、製法によっては非常に容易かつ安価に製造できる可能性がある。しかし、一方でペーストタイプは、電池動作温度における機械的強度が著しく小さいため、電解質ペーストのはみ出しといった事態を生じる大きな欠点を有している。

この現象について以下に述べる。第1図は熔融

炭酸塩燃料電池単セルの分解構成図である。1, 1'はパイポラ板、2は燃料極、3は電解質体、4は空気極、5, 5'はパイポラ板上の集電突起、6は電解質体上のウェットシール部を示す。この図は電池構成の1つの例であるが、基本的にはこのような構成をなしており、部分的な変化があるのみである。この構成では、燃料は第1図の矢印エ方向にパイポラ板1と燃料極2の間を流れ、空気はパイポラ板1'と空気極4の間を矢印ア方向に流れる直交流型である。シール部6は電解質体の周辺部と、パイポラ板の周辺部を圧着することにより、燃料ガス等のシールを行う部分である。この部分の断面を第2図(a)に示す。電解質体のウェットシール部6とパイポラ板周辺のリップ部7は、単電池を複数個積層してスタックとする際に上下方向の強い力で圧着されガスシールとなる。しかし、この際、電解質体がペーストタイプであると、この圧力のために、第2図(b)に示すように、ペーストが押し出される現象が起こる。この現象によりスタック圧力の異常、ガス流路の閉

塞、短絡、ガス漏洩といった重大な支障をきたす可能性がある。

このような危険性は、電池動作温度においても機械的強度を有するマトリクス含浸タイプの電解質体ではほとんど考えられない。しかし他方で、マトリクスタイプでは機械的強度を保证するためにはマトリクスの多孔度をあまり大きくすることができないというジレンマがあり、電解質体の導電性は低くならざるを得なかった。さらに、マトリクス材料は一般にセラミックであるため、製造には高温の焼結過程を要し、特に大型のマトリクスを製造することは技術的にも困難さを伴うという欠点を有していた。

#### 発明の目的

本発明は、前述のような従来の不都合を解消し、製造が簡単で、電池動作中においてもスタック圧力による電解質体のはみ出し、変形等をきたさず、長期間高い性能を持続できる熔融塩電池を提供することを目的とする。

#### 発明の構成

本発明の電解質体は、熔融塩と、この熔融塩に対して安定な物質からなる粉末状又は繊維状の粘度調整材との混合物からなる電解質体のスタック圧力のかかる周辺部分に、熔融塩に対して安定な材料からなり電池の動作温度においても電池積層のためのスタック圧力に十分耐える機械的強度を有するスペーサを配したことを特徴とする。

#### 実施例の説明

以下、本発明を実施例によって説明する。

第3～4図は本発明による熔融炭酸塩燃料電池のペーストタイプ電解質体を示す。図中、点線で区画された周辺部分6は第1図のような構成をもつ熔融炭酸塩燃料電池において、シール部を形成する部分であり、電池積層の際のスタック圧力が大きくかかる部分である。8はこのスタック圧力がかかる部分に配した円盤状のスペーサ(補強体)を示す。

これらは以下のようにして製作した。ペーストタイプ電解質体本体は、粒径2～3ミクロン以下のアルミン酸リチウム粉末と、炭酸リチウム、炭

酸カリウムの2成分混合炭酸塩を重量比50:50で混合し、ホットプレス法により溶融塩の融点よりも5~10℃低い温度で200Kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて成形したもので、その大きさは15×15cm、厚み1.7mmである。次に前記電解質体周辺部にスペーサ用の穴を形成する。スペーサは前述のアルミン酸リチウム粉末に有機結着剤を加え、直径5mmの棒状に成形した後、1300℃で焼結し、厚さ1.6mmの円盤状に切断したものである。直径5mm、高さ5mmの試験片を用いて、このスペーサの圧縮強度を測定したところ、120Kg/cm<sup>2</sup>前後の強度を有していることを確認した。

前記スペーサの厚みは1.6mmと、前記ペーストタイプ電解質体の厚み1.7mmよりも薄くなっているが、これは次の理由による。すなわち、ホットプレス法によって製作したペーストタイプ電解質体は、多少の空孔を有し、電池動作温度で溶融塩が完全に溶融すると、電解質体の厚みが多少減少するため、電池動作温度で双方の厚みが同じになるようにしたものである。

強くかかる部分に、その圧力に十分耐えるスペーサを配置すれば良い。

端的な第2の実施例を第6図に示すが、これは電解質体周辺を板状のスペーサ9で囲った形のものである。破線<sup>9</sup>外側がスタック圧力が強くかかる部分であり、その一部をスペーサが占め、圧力を支える形となっている。スペーサに設置した突起10は、ペーストタイプ電解質体との結合向上のためにある。このようにスペーサの形状はどうあれ、溶融塩電池電解質体の少なくとも周辺部分に耐溶融塩性と機械的強度を有するスペーサを配した構造であれば良い。

また、スペーサとしては、溶融塩が混合炭酸塩の場合、アルミン酸リチウム、チタン酸ストロンチウム、ジルコニウム酸リチウムおよびこれらの混合物からなる群より選ばれたセラミック焼結体、安定化ジルコニア、酸化トリウムおよびこれらの混合物からなる群より選ばれたセラミック焼結体が好ましい例である。

#### 電解質

本発明は、他の溶融塩系を用いた燃料電池、一

こうして作製したスペーサを前記電解質体の穴にはめ込み、電解質体を完成させる。こうして得られた電解質体を、第1図に示すような構造の溶融炭酸塩燃料電池単セルに組み込み、ボルトで締め付けてスタック圧力をかけ、200時間のテスト運転をした。テストは650℃で行い、燃料として水素を用いた。その結果、電池性能は、同じ組成でスペーサを有しない従来のペーストタイプ電解質体を使用した場合と同一の性能が得られた。テスト後電池を調べたところ、従来例のものでは、電池周辺部で電解質ペーストのはみ出し現象が見られたが、本発明による電解質体においては、第6図に示すように、スペーサが上下からのスタック圧力を支えるため、電解質ペーストのはみ出しや、シール部分での電解質体の厚みの変化は見られず、全く問題がなかった。

以上の実施例では、電解質体周辺部に円盤状のスペーサを配置する形であったが、スペーサの形状及び配置場所はどのようなものでも良い。要するに電解質体において上下からのスタック圧力が

次電池、二次電池にも適用できる。

#### 発明の効果

以上のように、本発明による溶融塩電池電解質体は、ペーストタイプ電解質体にスペーサを組み入れることにより、ペーストタイプ電解質体の大きな欠点であるペーストのはみ出し、及びそれに伴う短絡、性能劣化、さらに燃料電池の場合にはガス漏洩、ガス流路の閉塞といった重大な支障及び危険を予防し、高い電池性能を保持することができる。又その製造も簡単であり、マトリクス含浸タイプの電解質に比べ、大型化も容易である。

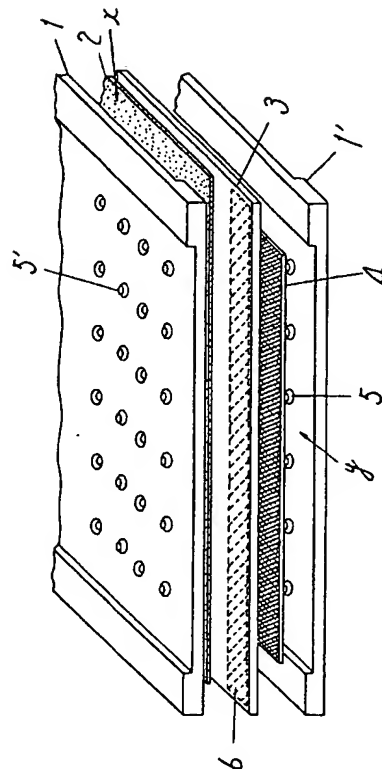
#### 4、図面の簡単な説明

第1図は溶融炭酸塩燃料電池の分解斜視図、第2図はそのウェットシール部分の断面図、第3図は本発明の第1の実施例による電解質体の正面図、第4図はその底面図、第5図は同電解質体を使った溶融炭酸塩燃料電池のウェットシール部分の断面図、第6図は第2の実施例による電解質体の正面図である。

1、1'……バイポーラ板、2……燃料極、3……

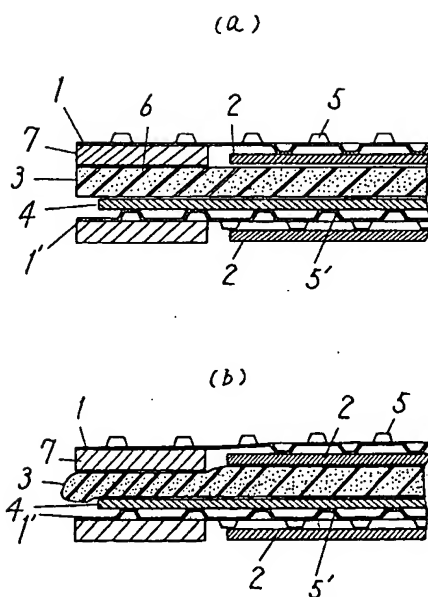
…電解質体、4 ……空気極、5, 5' ……集電突起、  
6 ……ウェットシール部、7 ……バイポーラ板の  
リブ、8 ……円盤形スペーサ、9 ……板形スペー  
サ、10 ……スペーサ上の突起。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

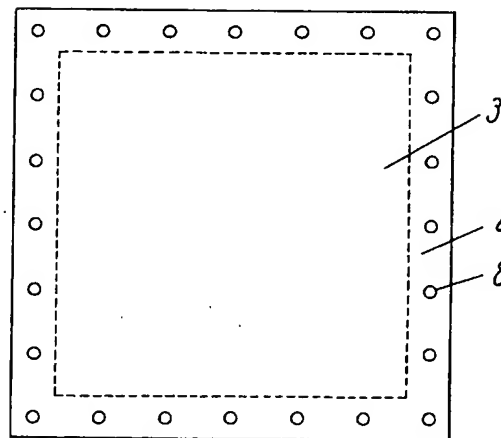


第 1 図

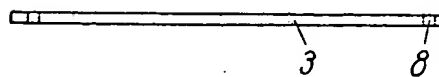
第 2 図



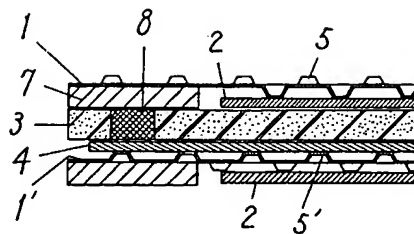
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

